

ADHESIVE COMPOSITION

Patent number: JP11310768
Publication date: 1999-11-09
Inventor: KOBAYASHI MASAYA
Applicant: SEKISUI CHEMICAL CO LTD
Classification:
- international: C07D233/54; C07D265/32; C08G18/20; C09J175/04;
C07D233/00; C07D265/00; C08G18/00; C09J175/04;
(IPC1-7): C07D233/54; C07D265/32; C09J175/04;
C08G18/20
- european:
Application number: JP19980245140 19980831
Priority number(s): JP19980245140 19980831; JP19980047240 19980227

Report a data error here

Best Available Copy

Abstract of JP11310768

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an adhesive compsn. which has a long open time and hence a good workability and exhibits excellent adhesive strength, elasticity, etc., after being cured by compounding a urethane prepolymer having isocyanate groups at both the molecular ends with a morpholine compd. and an imidazole compd. **SOLUTION:** This compsn. is prepd. by compounding 100 pts.wt. urethane prepolymer having isocyanate groups at both the molecular ends with cure accelerators comprising 0.001-1 pt.wt. morpholine compd. of formula II (e.g. a compd. of formula I) and 0.01-5 pts.wt. imidazole compd. of formula IV (e.g. a compd. of formula III) and quickly cures under high-frequency heating since the accelerators are quickly activated. If necessary, a coupling agent, a filler, an org. solvent, etc., are also compounded. In formula II, X, Y, and Z are each an alkyl or a group of formula V (wherein R1 and R2 are each H or an alkyl; and n is 1-10). In formula IV, R1 is a phenyl-contg. hydrocarbon group; R2 is a 1-6C hydrocarbon group; and R3 is H or CH3.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-310768

(43) 公開日 平成11年(1999)11月9日

(51) Int.Cl.^a
 C 0 9 J 175/04
 C 0 8 G 18/20
 // C 0 7 D 233/54
 265/32

識別記号

F I
 C 0 9 J 175/04
 C 0 8 G 18/20
 C 0 7 D 233/54
 265/32

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平10-245140

(22) 出願日 平成10年(1998) 8月31日

(31) 優先権主張番号 特願平10-47240

(32) 優先日 平10(1998) 2月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 小林 正也

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 接着剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 オープンタイムが長く作業性が良好であり、且つ硬化後は優れた接着強度や弾性等を発揮する高周波加熱硬化型のウレタン樹脂系接着剤組成物を提供することを課題とする。

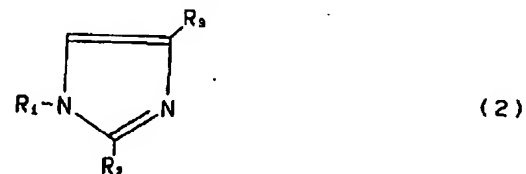
【解決手段】 両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー100重量部に対し、下記一般式(1)で表されるモルフォリン化合物0.001~1重量部及び下記一般式(2)で表されるイミダゾール化合物0.01~5重量部、或いは下記一般式(2)で表されるイミダゾール化合物0.5~5重量部が含有されてなる接着剤組成物。



(式中、X、Y及びZはアルキル基又は下記一般式(1)で表される基を示し、且つ、X、Y及びZの内の少なくとも1つが下記一般式(1)で表される基である)



(式中、R₁ 及び R₂ は水素又はアルキル基を示し、n は1~10の整数を示す)



(式中、R₁ はH又はCN基を有する炭化水素基を示し、R₂ は炭素数1~6の炭化水素基を示し、R₃ はH又はCH₃を示す)

(2)

特開平11-310768

1

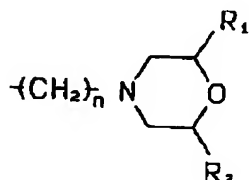
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー100重量部に対し、下記一般式

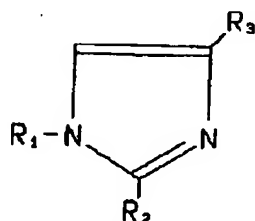
(1)で表されるモルフォリン化合物0.001~1重量部及び下記一般式(2)で表されるイミダゾール化合物0.01~5重量部が含有されてなることを特徴とする接着剤組成物。

【化1】



(1)

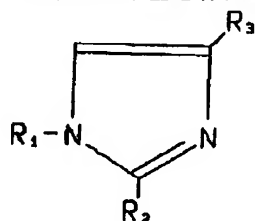
(式中、R₁及びR₂は水素又はアルキル基を示し、nは1~10の整数を示す) ※ 【化3】



(2)

(式中、R₁はH又はCN基を有する炭化水素基を示し、R₂は炭素数1~6の炭化水素基を示し、R₃はH又はCH₃を示す)

【請求項2】 両末端にイソシアネート基を有するウレ★



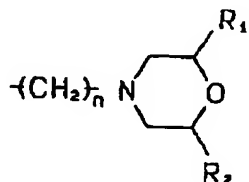
(2)

(式中、R₁はH又はCN基を有する炭化水素基を示し、R₂は炭素数1~6の炭化水素基を示し、R₃はH又はCH₃を示す)

【請求項3】 両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー100重量部に対し、下記一般式

(1)で表されるモルフォリン化合物0.001~1重量部及び下記一般式(3)で表されるイミダゾール化合物0.5~5重量部が含有されてなることを特徴とする接着剤組成物。

☆



(1)

(式中、R₁及びR₂は水素又はアルキル基を示し、nは1~10の整数を示す)

*



(1)

(式中、X、Y及びZはアルキル基又は下記一般式(1)で表される基を示し、且つ、X、Y及びZの内の少なくとも1つが下記一般式(1)で表される基である)

*

【化2】

※ 【化3】

※

★タンプレポリマー100重量部に対し、下記一般式(2)で表されるイミダゾール化合物0.5~5重量部が含有されてなることを特徴とする接着剤組成物。

【化4】

☆ 【化5】

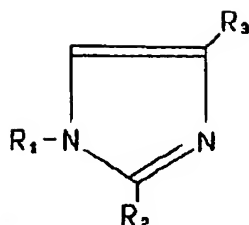


(1)

(式中、X、Y及びZはアルキル基又は下記一般式(1)で表される基を示し、且つ、X、Y及びZの内の少なくとも1つが下記一般式(1)で表される基である)

【化6】

【化7】



(3)

(式中、 R_1 はフェニル基を有する炭化水素基を示し、 R_2 は炭素数1～6の炭化水素基を示し、 R_3 はH又は CH_3 を示す)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高周波加熱硬化型の速硬化性1液型ウレタン樹脂系接着剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】一般住宅の外壁には窯業系サイディング材が広く使用されており、そのコーナー部分には予め工場で90度角に突き合わせ接着加工を行って製造された役物を使用されている。

【0003】上記役物を接着加工する時の接着剤としては、従来より、2液混合型のエポキシ樹脂系接着剤を10～15分程度加熱して硬化させる方法が一般的に用いられている。

【0004】しかし、2液混合型のエポキシ樹脂系接着剤は、塗布前に予め2液（主剤及び硬化剤）を混合する必要があるため作業が煩雑であるという問題点や2液を混合した後は可使時間（ポットライフ）が制約されるという問題点等がある。

【0005】上記2液混合型エポキシ樹脂系接着剤の問題点に対応するため、最近では、1液型の湿気硬化型ウレタン樹脂系接着剤を用い、高周波加熱によって1～2分程度で速硬化させ、役物を製造する方法が行われている。

【0006】上記製造方法に用いられる接着剤は、硬化促進触媒等を含有させて硬化を速くする必要があり、例えば、特開平3-170578号公報では、「ポリオール類と過剰のポリイソシアネート化合物を反応させて、得られる活性イソシアネート基含有ウレタンプレポリマーに、硬化促進剤として、有機スズ化合物と1,3-ジ*40

*メチル-2-イミダゾリジノンの混合物を添加する事を特徴とする湿気硬化速硬化型接着剤」が提案されている。

【0007】しかし、上記提案による湿気硬化型のウレタン樹脂系接着剤は、確かに速硬化性ではあるものの、反面、塗布後の貼り合わせ可能時間（オープンタイム）が極めて短いため、貼り合わせ作業の時間的制約が非常に厳しく作業性が悪いという問題点やそれに伴う接着不良を起こし易いという問題点等がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の問題点を解決するため、オープンタイムが長く作業性が良好であり、且つ、硬化後は優れた接着強度や弾性等を発揮する高周波加熱硬化型の速硬化性1液型ウレタン樹脂系接着剤組成物を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明の接着剤組成物は、両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー100重量部に対し、下記一般式(1)で表されるモルフォリン化合物0.001～1重量部及び下記一般式(2)で表されるイミダゾール化合物0.01～5重量部が含有されてなることを特徴とする。

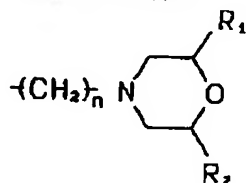
【化8】



(1)

(式中、X、Y及びZはアルキル基又は下記一般式(1)で表される基を示し、且つ、X、Y及びZの内の少なくとも1つが下記一般式(1)で表される基である)

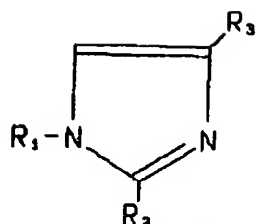
【化9】



(1)

(式中、 R_1 及び R_2 は水素又はアルキル基を示し、 n は1～10の整数を示す)

【化10】



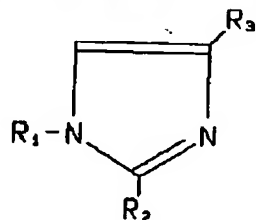
(2)

(式中、 R_1 はH又はCN基を有する炭化水素基を示し、 R_2 は炭素数1～6の炭化水素基を示し、 R_3 はH又はCH₃を示す)

【0010】上記接着剤組成物は、主成分である両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー100重量部に対し、一般式(1)で表されるモルフォリン化合物0.001～1重量部及び一般式(2)で表されるイミダゾール化合物0.01～5重量部が含有されてなることが必要である。

【0011】ウレタンプレポリマー100重量部に対する上記モルフォリン化合物の含有量が0.001重量部未満であると、得られる接着剤組成物の速硬化性が不十分となり、逆にウレタンプレポリマー100重量部に対するモルフォリン化合物の含有量が1重量部を超えると、著しく硬化速度が速くなりすぎ得られる接着剤組成物のオープンタイムが短くなって、作業性が低下したり、接着不良が発生し易くなる。

【0012】又、ウレタンプレポリマー100重量部に対する上記イミダゾール化合物の含有量が0.01重量*



(2)

(式中、 R_1 はH又はCN基を有する炭化水素基を示し、 R_2 は炭素数1～6の炭化水素基を示し、 R_3 はH又はCH₃を示す)

【0015】上記接着剤組成物は、主成分である両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー100重量部に対し、一般式(2)で表されるイミダゾール化合物0.5～5重量部が含有されてなることが必要である。

【0016】ウレタンプレポリマー100重量部に対する上記イミダゾール化合物の含有量が0.5重量部未満であると、得られる接着剤組成物の速硬化性が不十分となり、逆にウレタンプレポリマー100重量部に対するイミダゾール化合物の含有量が5重量部を超えると、得られる接着剤組成物の貯蔵安定性が低下する。

【0017】請求項3に記載の発明の接着剤組成物は、

*部未満であると、得られる接着剤組成物の速硬化性が不十分となり、逆にウレタンプレポリマー100重量部に対するイミダゾール化合物の含有量が5重量部を超えると、得られる接着剤組成物の貯蔵安定性が低下する。

【0013】モルフォリン化合物及びイミダゾール化合物は硬化促進触媒として機能し、これらを含有させることにより、得られる接着剤組成物は、優れたオープンタイムや貯蔵安定性等を有するにもかかわらず、高周波加熱による硬化時には上記硬化促進触媒が急激に活性化されるため、例えば窯業系サイディング材のような被着体から供給される水蒸気により極めて短時間に湿気硬化し得る速硬化性の接着剤組成物となる。

【0014】請求項2に記載の発明の接着剤組成物は、両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー100重量部に対し、下記一般式(2)で表されるイミダゾール化合物0.5～5重量部が含有されてなることを特徴とする。

【化11】

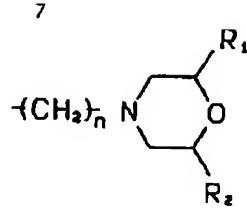
両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー100重量部に対し、下記一般式(1)で表されるモルフォリン化合物0.001～1重量部及び下記一般式(3)で表されるイミダゾール化合物0.5～5重量部が含有されてなることを特徴とする。

【化12】



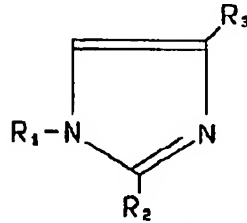
(式中、X、Y及びZはアルキル基又は下記一般式(1)で表される基を示し、且つ、X、Y及びZの内の少なくとも1つが下記一般式(1)で表される基である)

【化13】



(I)

(式中、 R_1 及び R_2 は水素又はアルキル基を示し、 n は1~10の整数を示す) * 【化14】 *



(3)

(式中、 R_1 はフェニル基を有する炭化水素基を示し、 R_2 は炭素数1~6の炭化水素基を示し、 R_3 はH又はCH₃を示す)

上記接着剤組成物は、主成分である両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー100重量部に対し、一般式(3)で表されるイミダゾール化合物0.5~5重量部が含有されてなることが必要である。

【0018】ウレタンプレポリマー100重量部に対する上記イミダゾール化合物の含有量が0.5重量部未満であると、得られる接着剤組成物の速硬化性が不十分となり、逆にウレタンプレポリマー100重量部に対するイミダゾール化合物の含有量が5重量部を超えると、得られる接着剤組成物の貯蔵安定性が低下する。

【0019】請求項1ないし請求項3に記載の発明(以下「本発明」という)による接着剤組成物に含有されるウレタンプレポリマーとは、イソシアネート基が水と反応することにより、ウレア結合を形成しながら硬化し高分子化する化合物であり、ポリヒドロキシ化合物とポリイソシアネート化合物との反応により得られる反応生成物である。

【0020】上記ウレタンプレポリマーの製造に用いられるポリヒドロキシ化合物としては、特に限定されるものではないが、ウレタン系化合物の製造に一般的に用いられるポリエーテル系ポリオール、ポリエステル系ポリオール、ポリマーポリオール等が挙げられ、好適に用いられる。

【0021】上記ポリヒドロキシ化合物は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0022】ポリエーテル系ポリオールとしては、特に限定されるものではないが、例えば、活性水素を2個以上有する低分子量活性水素化合物の存在下でアルキレンオキシドを開環重合させて得られる重合体が挙げられ、好適に用いられる。

【0023】上記活性水素を2個以上有する低分子量活性水素化合物の具体例としては、特に限定されるもので

はないが、例えば、ビスフェノールA、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 6-ヘキサジオール等のジオール類；グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール類；エチレンジアミン、ブチレンジアミン等のアミン類等が挙げられ、好適に用いられる。

【0024】上記活性水素を2個以上有する低分子量活性水素化合物は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0025】又、上記アルキレンオキシドの具体例としては、特に限定されるものではないが、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、アミレンオキシド、ヘキシレンオキシド、テトラヒドロフラン等が挙げられ、好適に用いられる。

【0026】上記アルキレンオキシドは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0027】ポリエステル系ポリオールとしては、特に限定されるものではないが、例えば、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、琥珀酸等の多塩基酸と、ビスフェノールA、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、1, 6-ヘキサングリコール、ネオペンチルグリコール等の多価アルコールとを脱水縮合して得られる重合体；ε-カプロラクトン、α-メチル-ε-カプロラクトン等のラクトンの重合体；ひまし油、ひまし油とエチレングリコールとの反応生成物等のようなヒドロキシカルボン酸等と上記多価アルコール等との縮合物等が挙げられ、好適に用いられる。

【0028】上記ポリエステル系ポリオールは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0029】ポリマーポリオールとしては、特に限定されるものではないが、例えば、上記ポリエーテル系ポリオールやポリエステル系ポリオールにアクリロニトリル、スチレン、メチル(メタ)アクリレート等のエチレ

20

30

40

50

ン性不飽和化合物をグラフト重合させて得られるグラフト重合体；1，2-ポリブタジエンポリオール、1，4-ポリブタジエンポリオール又はこれらの水素添加物等が挙げられ、好適に用いられる。

【0030】上記ポリマーポリオールは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0031】又、上記ポリマーポリオールの重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、100～5000程度であるものが好ましく、500～5000程度であるものがより好ましい。

【0032】ウレタンプレポリマーの製造に用いられるポリイソシアネート化合物としては、特に限定されるものではないが、2，4-トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、MDIとトリフェニルメタントリイソシアネート等との混合物(クルードMDI)、1，5-ナフレンジイソシアネート、イソフロロジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、エチレンジイソシアネート、メチレンジイソシアネート、プロピレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート又はこれらの水素添加物等が挙げられ、好適に用いられるが、なかでも安全性や反応性等に優れるMDIやクルードMDIがより好適に用いられる。

【0033】上記ポリイソシアネート化合物は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0034】本発明の接着剤組成物に用いられるウレタンプレポリマーの製造方法は、特別なものではなく、例えば、前記ポリヒドロキシ化合物と上記ポリイソシアネート化合物とをポリヒドロキシ化合物の有する水酸基(OH)に対するポリイソシアネート化合物の有するイソシアネート基(NCO)の比率(NCO/OH)が当量比で1，2～15、好ましくは3～12、となるような割合で混合し、窒素気流中で、80～100℃程度の温度で3～5時間程度反応させることにより、所望のウレタンプレポリマーを得ることが出来る。

【0035】上記NCO/OHが当量比で1，2未満であると、得られるウレタンプレポリマーの粘度が高くなり過ぎて、接着剤組成物とすることが困難となることがあり、逆にNCO/OHが当量比で15を超えると、得られる接着剤組成物が硬化時に発泡を起こし易くなって硬化物の凝集力が低下し、十分な接着強度を得られないことがある。

【0036】本発明の接着剤組成物には、必須成分以外に、本発明の課題達成を阻害しない範囲で必要に応じて、接着性付与剤としてのシランカップリング剤、充填剤、チクソ性付与剤、着色剤、可塑剤(軟化剤)、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、有機溶剤等の各種添加剤の1種もしくは2種以上が含有されていても良い。

【0037】シランカップリング剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、γ-アミノメチルトリエトキシシラン、N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノアルコキシシラン；γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトアルコキシシラン；γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3，4-エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン等のエポキシアルコキシシラン；ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン等のビニルシラン；γ-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン等のようなイソシアネート基とアルコキシシリル基を各1個有するシラン化合物等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0038】充填剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、雲母粉末、炭酸カルシウム、表面処理炭酸カルシウム、カーボンブラック、タルク、酸化チタン、ゴム粉末、有機バルーン、無機バルーン、ウォラストナイト等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0039】又、上記充填剤の形状は、特に限定されるものではなく、粉末状、鱗片状、球状、塊状、針状等のいずれの形状であっても良い。

【0040】チクソ性付与剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、コロイド状シリカ、水素添加ヒマシ油、有機ベントナイト等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0041】可塑剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ジオクチルフタレート(DOP)、ジブチルフタレート、ジラウリルフタレート、ジオクチルアジベート、ジイソデシルアジベート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、アジピン酸プロピレングリコールポリエステル、アジピン酸ブチレングリコールポリエステル、エポキシ化大豆油、塩素化パラフィン、流動パラフィン等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0042】安定剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、商品名「チヌビン327」(チバガイギー社製)、商品名「イルガノックス1010」(チバガイギー社製)、商品名「トミソープ800」(吉富製薬社製)等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

【0043】有機溶剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、引火点が40℃以上の合成イソパラフィン系溶剤等が挙げられ、これらの1種もしくは2種以上が好適に用いられる。

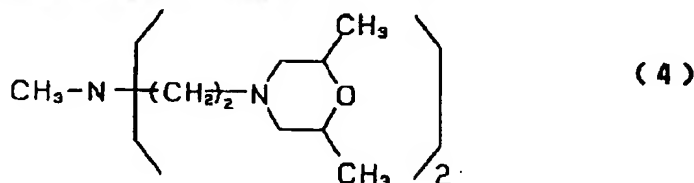
【0044】本発明の接着剤組成物の製造方法は、特別なものではなく、例えば、プラストミル、ニーダー、パンバリーミキサー、ロール等の従来公知の混合機を用いて、窒素ガスのような不活性ガス雰囲気下もしくは減圧

脱水雰囲気下等で、必須成分である前記ウレタンプレポリマー、前記モルフォリン化合物及び前記イミダゾール化合物の所定量、並びに、必要に応じて添加される上述の各種添加剤の1種もしくは2種以上の所定量を均一に攪拌混合すれば良い。

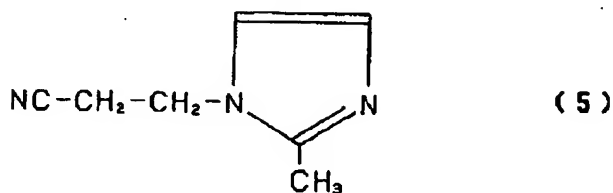
【0045】又、本発明の接着剤組成物を硬化させる時に用いられる高周波加熱装置としては、特別なものである必要はなく、例えば、富士電波工機株式会社等から市販されている従来公知の高周波加熱装置が挙げられる。

【0046】本発明の接着剤組成物は、窯業系サイディング材のコーナー部役物用として特に好適に用いられるが、これら用途に限定されるものではなく、建築用、建材用、木工用、家具用、一般用等の特に速硬化性が要求される用途に好適に用いられる。

【0047】(作用) 請求項1に記載の発明の接着剤組成物は、両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを主成分とし、このウレタンプレポリマー100重量部に対し、硬化促進触媒として、特定の化学構造式で表されるモルフォリン化合物の特定量と特定の化学構造式で表されるイミダゾール化合物の特定量とが含有されてなるので、優れたオープンタイムと高周波加熱による硬化時の速硬化性を兼備すると共に、硬化後は優れた接着強度や弾性等を発揮する。請求項2に記載の発明



硬化促進触媒(B)：下記式(5)で表されるイミダゾール化合物 30※【化16】



硬化促進触媒(C)：ジブチル錫ジラウレート

【0050】(実施例1)

(1) ウレタンプレポリマーの調整

NCO/OH=7.4となるように、重量平均分子量2000のポリプロピレングリコール100部とクルードMDI(商品名「44V-20」、住友バイエルウレタン社製)50部を、窒素ガス雰囲気下、90℃で5時間反応させて、NCO含有量7.5%の両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。

【0051】(2) 接着剤組成物の調製

上記で得られたウレタンプレポリマー100部に対し、表面脂肪酸処理重質炭酸カルシウム(商品名「白艶華C」、白石カルシウム工業社製)100部、重質炭酸カ

* 明の接着剤組成物は、両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー100重量部に対し、下記一般式(2)で表されるイミダゾール化合物0.5~5重量部が含有されてなるので、優れたオープンタイムと高周波加熱による硬化時の速硬化性を兼備すると共に、硬化後は優れた接着強度や弾性等を発揮する。請求項3に記載の発明の接着剤組成物は、両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー100重量部に対し、下記一般式(3)で表されるイミダゾール化合物0.5~5重量部が含有されてなるので、優れたオープンタイムと高周波加熱による硬化時の速硬化性を兼備すると共に、硬化後は優れた接着強度や弾性等を発揮する。

【0048】

【発明の実施の形態】本発明をさらに詳しく説明するため、以下に実施例をあげるが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。尚、実施例中の「部」は「重量部」を意味し、「%」は、特に記載の無い限り、「重量%」を意味する。

【0049】硬化促進触媒の準備：以下に示す3種類の硬化促進触媒を準備した。

硬化促進触媒(A)：下記式(4)で表されるモルフォリン化合物

【化15】

ルシウム(商品名「SS#30」、日東粉化工業社製)100部及び可塑剤(DOP)30部を添加し、減圧下で均一に攪拌混合して、粘度(20℃)200000mPa・sの組成物を得た。次いで、上記で得られた組成物330部に対し、前記硬化促進触媒(A)0.05部及び前記硬化促進触媒(B)0.01部を添加し、均一に攪拌混合して、接着剤組成物を得た。

【0052】(3) 評価

上記で得られた接着剤組成物の性能を以下の方法で評価した。その結果は表1に示すとおりであった。尚、評価は、特に記載の無い限り、20±2℃-60±10%RHの雰囲気下で行った。

【0053】接着試験片の作成

厚さ12mmの木質窯業系サイディングボード（商品名「シンセライト」、積水化学工業社製）を50mm×100mmに切断し、含水率を15%に調湿して、被着体2枚を準備した。次いで、上記で得られた接着剤組成物を一方の被着体の小口（50mm×12mm）に片面塗布し、オープンタイム5分後に他方の被着体の小口（50mm×12mm）を突き合わせ、高周波加熱装置（富士電波工機社製）にセットして3分間加熱し、接着試験片を作成した。

【0054】曲げ強度の測定

上記で得られた接着試験片を $20 \pm 2^{\circ}\text{C} - 60 \pm 10\%$ RHの雰囲気下に30分間放置した後、同雰囲気下で、オートグラフ（島津製作所製）を用いて、JIS 4-1408「建築用ボード類の曲げ試験法」に準拠し、曲げ強度（破断強度（kgf））を測定した。又、同時に破壊状態（材料破壊、界面剥離、凝集破壊）を目視で観察し、曲げ強度と合わせて、総合評価を行った。

【0055】（実施例2）表1に示すように、接着剤組成物の調製において、硬化促進触媒（A）の添加量を0.005部及び硬化促進触媒（B）の添加量を0.5部とし、接着試験片の作成において、高周波加熱装置による加熱時間を1分間としたこと以外は実施例1と同様にして、接着剤組成物及び接着試験片を得た。

【0056】（実施例3）表1に示すように、接着剤組成物の調製において、硬化促進触媒（A）の添加量を0.5部及び硬化促進触媒（B）の添加量を2部とし、接着試験片の作成において、高周波加熱装置による加熱時間を30秒間としたこと以外は実施例1と同様にし

て、接着剤組成物及び接着試験片を得た。

【0057】（比較例1）表1に示すように、接着剤組成物の調製において、硬化促進触媒（A）の添加量を0.5部とし、硬化促進触媒（B）の代わりに、硬化促進触媒（C）0.001部を添加したこと以外は実施例1と同様にして、接着剤組成物を得た。次いで、接着試験片の作成において、上記で得られた接着剤組成物を用い、高周波加熱装置による加熱時間を30秒間としたこと以外は実施例1と同様にして、接着試験片を得た。

10 【0058】（比較例2）表1に示すように、接着剤組成物の調製において、硬化促進触媒（B）を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして、接着剤組成物及び接着試験片を得た。

【0059】（比較例3）表1に示すように、接着剤組成物の調製において、硬化促進触媒（A）を添加せず、硬化促進触媒（B）の添加量を6.0部としたこと以外は実施例1と同様にして、接着剤組成物及び接着試験片を得た。次いで、接着試験片の作成において、上記で得られた接着剤組成物を用い、高周波加熱装置による加熱時間を1分間としたこと以外は実施例1と同様にして、接着試験片を得た。

【0060】実施例2、3、及び、比較例1～3で得られた5種類の接着試験片を用い、実施例1と同様にし、曲げ強度を測定した。その結果は表1に示すとおりであった。

【0061】

【表1】

		実 施 例			比 較 例		
		1	2	3	1	2	3
接着剤組成物の配合組成	ウレタンプレポリマー	100	100	100	100	100	100
	白艶華CC	100	100	100	100	100	100
	SS#30	100	100	100	100	100	100
	可塑剤(DOP)	30	30	30	30	30	30
	硬化促進触媒(A)	0.05	0.005	0.5	0.5	0.05	なし
	硬化促進触媒(B)	0.01	0.5	2.0	なし	なし	6.0
	硬化促進触媒(C)	なし	なし	なし	0.001	なし	なし
	高周波加熱時間(秒、分)	3分	1分	30秒	30秒	3分	1分
評価結果	曲げ強度(kgf)	35	36	35	24	19	13
	破壊状態 (面積%)	材料破壊	100	100	なし	なし	なし
		界面剥離	なし	なし	100	なし	なし
		凝集破壊	なし	なし	なし	100	100
	総合評価	○	○	○	△	×	×

(注) - 1 ウレタンプレポリマー：ポリプロピレングリコール100重量部とクルードMDI 50重量部との反応生成物(NCO含有量7.5重量%)

(注) - 2 白艶華CC：表面脂肪酸処理重質炭酸カルシウム(白石カルシウム工業社製)

(注) - 3 SS#30：重質炭酸カルシウム(日東粉化工業社製)

(注) - 4 硬化促進触媒(A)：式(4)で表されるモルフォリン化合物

(注) - 5 硬化促進触媒(B)：式(5)で表されるイミダゾール化合物

(注) - 6 硬化促進触媒(C)：ジブチル錫ジラウレート

【0062】表1から明らかなように、本発明の実施例1～3の接着剤組成物は、短時間の高周波加熱により十分に硬化し、硬化後は優れた接着強度(曲げ強度)と破壊状態(材料破壊)を示した。

【0063】これに対し、硬化促進触媒としてモルフォリン化合物とジブチル錫ジラウレートは含有させたものの、イミダゾール化合物を含有させなかった比較例1の接着剤組成物は、実施例3の接着剤組成物と比較して、高周波加熱30秒間での硬化が不十分であり、接着強度(曲げ強度)がかなり低く、破壊状態も被着体との界面剥離であり、好ましくない性能であった。

【0064】又、硬化促進触媒としてモルフォリン化合物のみを含有させ、イミダゾール化合物を含有させなかった比較例2の接着剤組成物、又は、硬化促進触媒としてイミダゾール化合物のみを含有させ、モルフォリン化合物を含有させなかった比較例3の接着剤組成物は、実施例1の接着剤組成物と比較して、いずれも高周波加熱3分間での硬化が全く不十分であり、接着強度(曲げ強度)が極めて低く、破壊状態も硬化不良による接着剤組成物の凝集破壊であり、乏しい性能であった。

【0065】(実施例4)

(1) ウレタンプレポリマーの調整

NCO/OH=3.96となるように、重量平均分子量3000のポリプロピレングリコール100部とMDI(商品名「44S」、住友バイエルウレタン社製)35部を、窒素ガス雰囲気下、90℃で5時間反応させて、NCO含有量5.8%の両末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーを得た。

【0066】(2) 接着剤組成物の調製

上記で得られたウレタンプレポリマー100部に対し、表面脂肪酸処理重質炭酸カルシウム(商品名「白艶華CC」、白石カルシウム工業社製)50部、重質炭酸カルシウム(商品名「SS#30」、日東粉化工業社製)50部及び可塑剤(DOP)30部を添加し、減圧下で均一に攪拌混合して、粘度(20℃)200000mPa・sの組成物を得た。次いで、上記で得られた組成物230部に対し、前記硬化促進触媒(B)0.5部を添加し、均一に攪拌混合して、接着剤組成物を得た。

(3) 接着試験片の作成

実施例1に示した方法と同様にして、接着試験片を作成した。

【0067】(実施例5)表2に示すように、接着剤組成物の調製において、硬化促進触媒(B)の添加量を

2.0部とし、接着試験片の作成において、高周波加熱

装置による加熱時間を2分間としたこと以外は実施例4と同様にして、接着剤組成物及び接着試験片を得た。

【0068】(実施例6)表2に示すように、接着剤組成物の調製において、硬化促進触媒(B)の添加量を4.0部とし、接着試験片の作成において、高周波加熱装置による加熱時間を1分間としたこと以外は実施例4と同様にして、接着剤組成物及び接着試験片を得た。

【0069】(比較例4)表2に示すように、接着剤組成物の調製において、硬化促進触媒(B)の代わりに、硬化促進触媒(C)0.001部を添加したこと以外は実施例4と同様にして、接着剤組成物を得た。次いで、接着試験片の作成において、上記で得られた接着剤組成物を用い、高周波加熱装置による加熱時間を30秒間としたこと以外は実施例1と同様にして、接着試験片を得た。

【0070】(比較例5)表2に示すように、接着剤組成物の調製において、硬化促進触媒(B)を0.1部添加したこと以外は実施例4と同様にして、接着剤組成物を得た。次いで、接着試験片の作成において、上記で得られた接着剤組成物を用い、高周波加熱装置による加熱時間を5分間としたこと以外は実施例1と同様にして、接着試験片を得た。

【0071】(比較例6)表2に示すように、接着剤組成物の調製において、硬化促進触媒(B)の添加量を8.0部としたこと以外は実施例4と同様にして、接着剤組成物を得た。次いで、接着試験片の作成において、上記で得られた接着剤組成物を用い、高周波加熱装置による加熱時間を1分間としたこと以外は実施例1と同様にして、接着試験片を得た。

【0072】実施例4~6、及び、比較例4~6で得られた6種類の接着試験片を用い、上記で得られた接着剤組成物の性能を以下の方法で評価した。その結果は表2に示すとおりであった。尚、評価は、特に記載の無い限り、 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ - $60 \pm 10\% \text{RH}$ の雰囲気下で行った。

【0073】曲げ強度の測定

実施例1と同様に行った。

貯蔵安定性評価

接着剤を密閉容器に入れ 40°C に保たれた雰囲気中に放置し、粘度が $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ になるまでの日数を求めた。

【0074】

【表2】

(配合単位：重量部)

	実 施 例				比 較 例			
	4	5	6		4	5	6	
ウレタンブレポリマー	100	100	100		100	100	100	
白蠟華CC	50	50	50		50	50	50	
SS#30	50	50	50		50	50	50	
可塑剤(DOP)	30	30	30		30	30	30	
硬化促進触媒(B)	0.5	2.0	4.0			0.1	8.0	
硬化促進触媒(C)	なし	なし	なし		0.001	なし	なし	
高周波加熱時間(秒、分)	3分	2分	1分		30秒	5分	1分	
曲げ強度(kgf)	35	34	34		26	13	18	
破壊状態 (面積%)	材料破壊	100	100		なし	なし	なし	
	界面剥離	なし	なし		100	なし	なし	
	凝集破壊	なし	なし		なし	100	100	
貯蔵安定性(日数)	91日以上	91日以上	91日以上		42日以下	91日以上	28日以下	
総合評価	○	○	○		△	×	×	

(注) -1 ウレタンブレポリマー：ポリプロピレングリコール100重量部とMDI(住友バイエル
ウレタン社製：44S)35重量部との反応生成物(NCO含有量5.8重量%)
(注) -2 白蠟華CC：表面脂防酸処理重質炭酸カルシウム(白石カルシウム工業社製)
(注) -3 SS#30：重質炭酸カルシウム(日東粉化工業社製)
(注) -4 硬化促進触媒(B)：式(5)で表されるイミダゾール化合物
(注) -5 硬化促進触媒(C)：ジブチル錫ジラウレート

【0075】表2から明らかなように、本発明の実施例4～6の接着剤組成物は、短時間の高周波加熱により十分に硬化し、硬化後は優れた接着強度(曲げ強度)と破壊状態(材料破壊)を示した。また、貯蔵安定性も良好であった。

【0076】これに対し、硬化促進触媒としてジブチル錫ジラウレートは含有させたものの、イミダゾール化合物を含有させなかった比較例4の接着剤組成物は、実施例の接着剤組成物と比較して、接着強度(曲げ強度)がかなり低く、破壊状態も被着体との界面剥離であり、好ましくない性能であった。

【0077】又、ウレタンブレポリマー100重量部に対し、硬化促進触媒としてイミダゾール化合物を0.1部を含有させた比較例5の接着剤組成物、あるいはウレタンブレポリマー100重量部に対し、硬化促進触媒と

してイミダゾール化合物を8.0部を含有させた比較例6の接着剤組成物は、実施例の接着剤組成物と比較して、接着強度(曲げ強度)が極めて低く、破壊状態も硬化不良による接着剤組成物の凝集破壊であり、乏しい性能であった。

【0078】(実施例7)

(1) ウレタンブレポリマーの調整

NCO/OH=3.96となるように、重量平均分子量3000のポリプロピレングリコール100部とMDI(商品名「44S」、住友バイエルウレタン社製)35部を、窒素ガス雰囲気下、90℃で5時間反応させて、NCO含有量5.8%の両末端にイソシアネート基を有するウレタンブレポリマーを得た。

【0079】(2) 接着剤組成物の調製

上記で得られたウレタンブレポリマー100部に対し、

表面脂肪酸処理重質炭酸カルシウム（商品名「白艶華CC」、白石カルシウム工業社製）50部、重質炭酸カルシウム（商品名「SS#30」、日東粉化工業社製）50部及び可塑剤（DOP）30部を添加し、減圧下で均一に攪拌混合して、粘度（20℃）200000mPa・sの組成物を得た。次いで、上記で得られた組成物230部に対し、前記硬化促進触媒（A）0.05部及び前記硬化促進触媒（B）1.0部を添加し、均一に攪拌混合して、接着剤組成物を得た。

（3）接着試験片の作成

実施例1に示した方法と同様にして、接着試験片を作成した。

【0080】（実施例8）表3に示すように、接着剤組成物の調製において、硬化促進触媒（A）の添加量を0.005部及び硬化促進触媒（B）の添加量を4.0部としたこと以外は実施例7と同様にして、接着剤組成物及び接着試験片を得た。次いで、接着試験片の作成において、上記で得られた接着剤組成物を用い、高周波加熱装置による加熱時間を1分間としたこと以外は実施例7と同様にして、接着試験片を得た。

【0081】（比較例7）表3に示すように、接着剤組成物の調製において、硬化促進触媒（A）の添加量を1.5部及び硬化促進触媒（B）の添加量を6.0部としたこと以外は実施例7と同様にして、接着剤組成*

*物を得た。次いで、接着試験片の作成において、上記で得られた接着剤組成物を用い、高周波加熱装置による加熱時間を20秒間としたこと以外は実施例7と同様にして、接着試験片を得た。

【0082】（比較例8）表3に示すように、接着剤組成物の調製において、硬化促進触媒（A）の添加量を0.05部及び硬化促進触媒（B）の添加量を0.1部としたこと以外は実施例7と同様にして、接着剤組成物を得た。次いで、実施例7と同様にして、接着試験

10. 片を得た。

【0083】実施例7～8、及び、比較例7～8で得られた4種類の接着試験片を用い、上記で得られた接着剤組成物の性能を以下の方法で評価した。その結果は表3に示すとおりであった。尚、評価は、特に記載の無い限り、20±2℃-60±10%RHの雰囲気下で行った。

【0084】曲げ強度の測定

実施例1と同様に行った。

貯蔵安定性評価

20 接着剤を密閉容器に入れ40℃に保たれた雰囲気中に放置し、粘度が100万mPa・sになるまでの日数を求めた。

【0085】

【表3】

（配合単位：重量部）

		実 施 例		比 較 例	
		7	8	7	8
接 着 剤 組 成 物 の 配 合 組 成	ウレタンプレポリマー	100	100	100	100
	白艶華CC	50	100	100	100
	SS#30	50	100	100	100
	可塑剤（DOP）	30	30	30	30
	硬化促進触媒（A）	0.05	0.005	1.5	0.05
	硬化促進触媒（B）	1.0	4.0	6.0	0.1
	硬化促進触媒（C）	なし	なし	なし	なし
	高周波加熱時間（秒、分）	3分	1分	20秒	3分
評 価 結 果	曲げ強度（kgf）	34	35	10	13
	破壊状態 （面積%）	材料破壊	100	100	なし
		界面剥離	なし	なし	100
		凝集破壊	なし	なし	100
	総合評価	○	○	×	×

（注）-1 ウレタンプレポリマー：ポリプロピレングリコール100重量部とクルードMDI

50重量部との反応生成物（NCO含有量7.5重量%）

（注）-2 白艶華CC：表面脂肪酸処理重質炭酸カルシウム（白石カルシウム工業社製）

（注）-3 SS#30：重質炭酸カルシウム（日東粉化工業社製）

（注）-4 硬化促進触媒（A）：式（4）で表されるモルフォリン化合物

（注）-5 硬化促進触媒（B）：式（5）で表されるイミダゾール化合物

【0086】表3から明らかなように、本発明の実施例7～8の接着剤組成物は、短時間の高周波加熱により十分に硬化し、硬化後は優れた接着強度（曲げ強度）と破壊状態（材料破壊）を示した。また、貯蔵安定性も良好であった。

【0087】これに対し、比較例7の接着剤組成物は、実施例の接着剤組成物と比較して、接着強度（曲げ強度）がかなり低く、破壊状態も被着体との界面剥離であり、好ましくない性能であった。

【0088】又、比較例8の接着剤組成物も、実施例の接着剤組成物と比較して、接着強度（曲げ強度）が極め

て低く、乏しい性能であった。

【0089】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の接着剤組成物は、オープンタイムが長く作業性が良好であると共に、短時間の高周波加熱により十分に硬化し得る速硬化性を有し、且つ、硬化後は優れた接着強度や弾性等を発揮するので、接着作業が容易になり生産性が向上する。これにより、窯業系サイディング材のコーナー部役物用を始め、建築用、建材用、木工用、家具用、一般用等の特に速硬化性が要求される用途に好適に用いられる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.